OIPE JC37
JAN 20 2004
PATENT & TRADEMARK OFFICE

PATENT

Case Docket No. SAEG116.003AUS
Date: January 14, 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s)	:	YOSHIDA, et al.
Appl. No.	:	10/680,919
Filed	:	October 8, 2003
For	:	METHOD FOR PRODUCING a-HYDROXYCARBOXYLATE
Examiner	:	Unknown
Group Art Unit	:	Unknown

I hereby certify that this correspondence and all marked attachments are being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on

January 14, 2004
(Date)

Katsuhiro Arai, Reg. No. 43,315

TRANSMITTAL LETTER

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed for filing in the above-identified application are:

(X) Certified copies of the Japanese Patent Application Nos. 2002-296621, 2002-296623, 2002-350987, 2002-350994, 2002-350997 & 2003-158809, filed on October 9, 2002, October 9, 2002, December 3, 2002, December 3, 2002, December 3, 2002 & June 4, 2003 respectively.

(X) The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required, or credit any overpayment, to Account No. 11-1410.

(X) Return prepaid postcard.

Katsuhiro Arai
Registration No. 43,315
Agent of Record
Customer No. 20,995
(949) 760-0404

H:\DOCS\KOA\KOA-1118.DOC
011404

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００２年１０月　９日

出願番号
Application Number: 特願２００２－２９６６２１

[ST. 10/C]: ［ＪＰ２００２－２９６６２１］

出願人
Applicant(s): 株式会社日本触媒

２００３年１０月２７日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００３－３０８８３８０

【書類名】　特許願
【整理番号】　69102JP
【提出日】　平成14年10月 9日
【あて先】　特許庁長官　殿
【国際特許分類】　B01J 23/38
【発明者】
　【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
　【氏名】　吉田　裕
【発明者】
　【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
　【氏名】　梅原　康平
【特許出願人】
　【識別番号】　000004628
　【氏名又は名称】　株式会社日本触媒
【代理人】
　【識別番号】　100065215
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　三枝　英二
　【電話番号】　06-6203-0941
【選任した代理人】
　【識別番号】　100076510
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　掛樋　悠路
【選任した代理人】
　【識別番号】　100086427
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　小原　健志

【選任した代理人】
　【識別番号】　100090066
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　中川　博司
【選任した代理人】
　【識別番号】　100094101
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　舘　泰光
【選任した代理人】
　【識別番号】　100099988
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　斎藤　健治
【選任した代理人】
　【識別番号】　100105821
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　藤井　淳
【選任した代理人】
　【識別番号】　100099911
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　関　仁士
【選任した代理人】
　【識別番号】　100108084
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　中野　睦子
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　001616
　【納付金額】　21,000円
【提出物件の目録】
　【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　0112470

【プルーフの要否】　要

【書類名】明細書

【発明の名称】グリコール酸エステルの精製方法及びグリコール酸エステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】①グリコール酸エステル、②グリコール酸エステルよりも低い沸点を有する成分の１種以上及び③グリコール酸エステルよりも高い沸点を有する成分の１種以上を含む混合物を蒸留するにあたり、グリコール酸エステルを含む留分をサイドカット方式により回収することを特徴とするグリコール酸エステルの精製方法。

【請求項２】酸素の存在下において、(i)エチレングリコールどうし又は(ii)エチレングリコール及びアルコールを反応させることによりグリコール酸エステルを製造する方法であって、上記反応により得られた反応生成物を蒸留する工程を有し、当該蒸留にあたり、グリコール酸エステルを含む留分をサイドカット方式により回収することを特徴とするグリコール酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グリコール酸エステルの精製方法及びグリコール酸エステルの製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

グルコール酸エステルは、ポリグリコール酸等の各種の合成樹脂の原料（重合用モノマー）として使用されている。また、グリコール酸エステルは、洗浄剤、エッチング剤としても有用な化合物である。

【０００３】

グリコール酸エステルは、ヘテロポリ酸の存在下にホルムアルデヒドと一酸化炭素からポリグリコリドを合成して加アルコール分解する方法（例えば、特許文献１参照）、ホルムアルデヒドと一酸化炭素からグリコール酸を合成し、引き続きアルコールによりエステル化を行う方法（例えば、特許文献２参照）、触媒の

存在下にグリオキサールとアルコールの酸化的エステル化を行う方法（例えば、特許文献３参照）、シュウ酸ジエステルを水素化する方法（例えば、特許文献４参照）等が、製造方法として知られている。

【０００４】

これらの製法では、反応生成物として、グリコール酸エステルを含む混合物が得られる。この混合物からグリコール酸エステルを回収する場合は、反応生成物を蒸留することによって取り出すことができる。この蒸留においては、一般的には、図２に示すような工程で実施される。混合物供給ライン（２０７）から混合物を第一の蒸留塔（２０１）に供給し、まずグリコール酸エステルよりも低沸点の成分（低沸点成分）を除去する一方で、高沸点成分抜き出しライン（２０９）を介してグリコール酸エステルよりも高沸点の成分（高沸点成分）を第二蒸留塔（２０２）に供給する。第二蒸留塔において、塔頂からグリコール酸エステルが回収され、塔底からは高沸点成分が高沸点成分抜き出しライン（２１１）を介して回収されることとなる。

【０００５】

しかしながら、グリコール酸エステルは熱に対して弱く、比較的容易に反応を起こす。このため、蒸留中にグリコール酸エステルが加熱されることによって、副反応（例えば、オリゴマー化、加水分解、エステル交換反応等）を起こすおそれがある。さらに、蒸留によってグリコール酸エステルよりも低沸点成分が系外に留去される結果、平衡がずれ、副反応が促進されることとなる。

【０００６】

副反応によって、グリコール酸エステルが減少するという問題が生じるほか、次のような問題も起こる。例えば、副生成物（アルコール、水等）がグリコール酸エステルとともに留出し、得られるグリコール酸エステルの純度が低下する。また、グリコール酸エステルがオリゴマー化した場合には、ボトム液（塔底液）の粘度が上昇し、安定した蒸留ができなくなる。さらに、グリコール酸エステルが加水分解され、グリコール酸が生成すると、これが酸触媒として作用する結果、前記のような副反応を促進させる。

【０００７】

これに対し、グリコール酸エステルを精製する方法として、グリコール酸エステルとシュウ酸ジエステルの混合物を、炭素数３～１２のジカルボン酸のエステル化物の存在下に蒸留して、グリコール酸エステルを留出させて分離すると共に、シュウ酸ジエステルと該ジカルボン酸のエステル化物を缶液として抜き出すことを特徴とするグリコール酸エステルの精製法（例えば、特許文献５参照）が知られている。

【０００８】

しかしながら、上記精製法は、特許文献３又は特許文献４のように、グリコール酸エステルとシュウ酸ジエステルが並存する場合の精製方法であり、適用範囲が限定される。また、上記精製法によって、グリコール酸エステルの副反応が起こりやすいという問題点を解決することはできない。

【０００９】

【特許文献１】

特開平６－２２８０４５号（特許請求の範囲）

【００１０】

【特許文献２】

大韓民国公告特許第９５１１１１４号

【００１１】

【特許文献３】

特開平８－１０４６６５号（特許請求の範囲）

【００１２】

【特許文献４】

特開平６－１３５８９５号（特許請求の範囲）

【００１３】

【特許文献５】

特開平７－１７９１４号（特許請求の範囲）

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

かかる見地より、グリコール酸エステルによる副反応を抑制ないしは防止する

プロセスの開発が望まれるが、未だその開発に至っていないのが現状である。

【００１５】

従って、本発明の主な目的は、グリコール酸エステルによる副反応を抑制ないしは防止し、グリコール酸エステルを効率的に得る方法を提供することにある。

【００１６】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、かかる従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の蒸留プロセスによって上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１７】

すなわち、本発明は、下記のグリコール酸エステルの精製方法及びグリコール酸エステルの製造方法に係るものである。

【００１８】

１．　①グリコール酸エステル、②グリコール酸エステルよりも低い沸点を有する成分の１種以上及び③グリコール酸エステルよりも高い沸点を有する成分の１種以上を含む混合物を蒸留するにあたり、グリコール酸エステルを含む留分をサイドカット方式により回収することを特徴とするグリコール酸エステルの精製方法。

【００１９】

２．　酸素の存在下において、(i)エチレングリコールどうし又は(ii)エチレングリコール及びアルコールを反応させることによりグリコール酸エステルを製造する方法であって、上記反応により得られた反応生成物を蒸留する工程を有し、当該蒸留にあたり、グリコール酸エステルを含む留分をサイドカット方式により回収することを特徴とするグリコール酸エステルの製造方法。

【００２０】

３．上記反応を、１）Ａｕからなる微粒子及び／又は２）周期表第４から第６周期の２Ｂ族、３Ｂ族、４Ｂ族、５Ｂ族、６Ｂ族及び第４周期８族の少なくとも１種の第二元素とＡｕとからなる微粒子が担体上に担持されている触媒の存在下で行う前記項２記載の製造方法。

【００２１】

【発明の実施の形態】

（１）グリコール酸エステルの精製方法

本発明の精製方法は、①グリコール酸エステル、②グリコール酸エステルよりも低い沸点を有する成分の１種以上及び③グリコール酸エステルよりも高い沸点を有する成分の１種以上を含む混合物を蒸留するにあたり、グリコール酸エステルを含む留分をサイドカット方式により回収することを特徴とする。

【００２２】

上記混合物としては、①グリコール酸エステル、②グリコール酸エステルよりも低い沸点を有する成分の１種以上及び③グリコール酸エステルよりも高い沸点を有する成分の１種以上を含むものであれば特に限定されない。

【００２３】

上記②の成分としては、上記①のグリコール酸エステルの種類にもよるが、例えば水、メタノール、エタノール、１－プロパノール、ギ酸メチル、エチレングリコール等が挙げられる。また、上記③の成分としては、上記①のグリコール酸エステルの種類にもよるが、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリコール酸、シュウ酸等が挙げられる。

【００２４】

上記混合物としては、例えば、酸素の存在下において、(i)エチレングリコールどうし又は(ii)エチレングリコール及びアルコールを反応させることにより得られた反応生成物にも適用可能である。

【００２５】

上記(i)の場合には、一般に、未反応のエチレングリコール、グリコール酸エステル及び水を含む混合物が反応生成物として得られる。

【００２６】

上記(ii)の場合には、一般に、未反応のエチレングリコール、未反応のアルコール、グリコール酸エステル及び水を含む混合物が反応生成物として得られる。より具体的には、例えばエチレングリコールとメタノールとを酸化的エステル化反応させた場合、その反応生成物中には通常は未反応のエチレングリコール、未

反応のメタノール、水及びグリコール酸メチルが含まれる。この場合、メタノール及び水が上記②の成分であり、エチレングリコールが上記③の成分となる。

【００２７】

上記アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ヘキサノール、１－オクタノール等の炭素数１～１０程度の脂肪族アルコール；１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール等の炭素数２～１０程度の脂肪族多価アルコール；アリルアルコール、メタリルアルコール等の炭素数３～１０程度の脂肪族不飽和アルコール；ベンジルアルコール等の芳香環を有するアルコール等が挙げられる。これらの中でも、１級アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等の炭素数１～４の脂肪族１級アルコールを好適に使用でき、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等の１価アルコールが特に好ましい。アルコールは、１種又は２種以上で用いることができる。

【００２８】

蒸留の方法としては、特にグリコール酸エステルを含む留分をサイドカット方式により回収するほかは、公知の蒸留（精留）の操作条件等を適宜採用することができる。サイドカット方式自体は、公知の方式を採用すれば良い。

【００２９】

蒸留装置としては、基本的には公知の蒸留塔（精留塔）を使用して蒸留を好適に行うことができる。具体的には、多段式蒸留塔を好適に用いることができる。多段式蒸留塔を用いる場合、その蒸留塔の段数は特に限定されるものではないが、塔頂（最上段）と塔底（最下段）とを除いた段数が３段以上であることが好ましい。このような蒸留塔としては、例えばラシヒリング、ポールリング、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、スルーザーパッキング等の充填物が充填された充填塔；泡鐘トレイ、シーブトレイ、バルブトレイ等のトレイ（棚段）を使用した棚段塔等のように、一般に用いられている蒸留塔が好適である。また、棚段と充填物層とを併せ持つ複合式の蒸留塔も採用することができる。なお、上記の段数とは、棚段塔においては棚段の数を示し、充填塔においては理論段数を示す。

【００３０】

蒸留塔の構成としては、サイドカット部を有していれば特に制限されず、リボイラ、コンデンサ等を備えた一般的な構成を採用できる。サイドカット部は、蒸留塔の中で比較的高い濃度のグリコール酸エステルが分布する位置に設けることが好ましい。この位置は、塔底及び塔頂以外の箇所において、用いる混合物の組成、蒸留条件（混合物の供給段）等によって適宜設定することができる。例えば、サイドカットにより得られたグリコール酸エステル中の軽沸点成分をより低減したい場合には混合物の供給段よりも下の段からサイドカットすることが好ましく、また高沸点成分をより低減したい場合には混合物の供給段よりも上の段からサイドカットすることが好ましい。このような構成を採用することにより、１）塔頂からは濃縮された低沸点成分を含む留分、２）サイドカット部からはグリコール酸エステルを含む留分、３）塔底からは高沸点成分に富む液をそれぞれ抜き出すことができる。

【００３１】

蒸留塔の本数は限定的でなく、１本又は２本以上の蒸留塔が使用できる。２本以上の蒸留塔を使用する場合は、少なくとも１本の蒸留塔にサイドカット部を設置すれば良い。本発明では、特に１本の蒸留塔でも好適に実施することが可能である。

【００３２】

蒸留塔における操作圧力は、混合物の組成、加熱源・冷却源の温度等によって適宜決定されるものであり、特に制限されるものではないが、副反応の抑制の観点から減圧下で行うことが好ましい。また、蒸留塔の塔頂における還流比は限定的ではないが、好ましくは０．１～５０、より好ましくは０．３～３０とすれば良い。また、蒸留塔のサイドカット部における還流比も限定的ではないが、好ましくは０．１～５０、より好ましくは０．３～３０とすれば良い。その他の操作条件は、公知の蒸留条件に従えば良い。

【００３３】

以下に、図１を参照しながら、蒸留工程について説明する。原料混合物供給ライン（１０４）を通じて混合物（グリコール酸エステルを含む混合物）が蒸留塔

（精留塔）（１０１）に供給され、精留塔の塔頂から留出する低沸点成分を含む留分からなる蒸気を取り出す。この場合、好ましくは、コンデンサ（１０２）にて全量凝縮液化し、このうち一部を還流液として精留塔に戻し、残りを低沸点成分抜き出しライン（１０５）を通じて低沸点成分として取り出す。グリコール酸エステルを多く含む留分は、サイドカット抜き出しライン（１０６）を介して抜き出すことができる。

【００３４】

また、本発明の蒸留は、下記の方法（ａ）～（ｃ）の少なくとも１種を適宜組み合わせて実施することもできる。これらの方法を適用することによって、グリコール酸エステルの副反応等をより効果的に抑制することができる。

【００３５】

（ａ）蒸留に際して、混合物を含む液を薄膜状にして加熱面と接触させることにより、混合物の加熱を行う方法が適用できる。かかる加熱は、公知の液膜式蒸発缶等を用いて実施することができる。

【００３６】

（ｂ）①混合物及び／又は蒸留系内をｐＨ５～９に調整する方法ならびに②混合物及び／又は蒸留系内に塩基性化合物を添加する方法の少なくとも１種の方法を適用できる。塩基性化合物としては、例えばアルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム等）等の水酸化物、炭酸塩又は重炭酸塩；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等の第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン等の第二アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の第三アミン類のほか、アンモニア等が挙げられる。これらは１種又は２種以上で使用することができる。この中でも、１）アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩及びは重炭酸塩ならびに２）アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩及び重炭酸塩の中から選ばれた少なくとも１種が好ましい。

【００３７】

（ｃ）蒸留系内にアルコールを供給しながら蒸留を行う方法を適用できる。この場合、上記アルコールが、当該グリコール酸エステルのエステル基Ｃ（＝Ｏ）

ＯＲ（但し、Ｒは炭化水素基）に対応するアルコールＲ－ＯＨであることが望ましい。例えば、グリコール酸エステルがグリコール酸メチルである場合は、メタノールを供給することが望ましい。

（２）グリコール酸エステルの製造方法

本発明の製造方法は、酸素の存在下において、(i)エチレングリコールどうし又は(ii)エチレングリコール及びアルコールを反応させることによりグリコール酸エステルを製造する方法であって、上記反応により得られた反応生成物を蒸留する工程を有し、当該蒸留にあたり、グリコール酸エステルを含む留分をサイドカット方式により回収することを特徴とする。

【００３８】

アルコールとしては、エチレングリコール以外のアルコールであれば良く、分子内に水酸基を有していればその種類は特に限定されるものではなく、１価アルコールであっても良く、２価以上の多価アルコールであっても良い。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ヘキサノール、１－オクタノール等の炭素数１～１０程度の脂肪族アルコール；１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール等の炭素数２～１０程度の脂肪族多価アルコール；アリルアルコール、メタリルアルコール等の炭素数３～１０程度の脂肪族不飽和アルコール；ベンジルアルコール等の芳香環を有するアルコール等が挙げられる。これらの中でも、１級アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等の炭素数１～４の脂肪族１級アルコールを好適に使用でき、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等の１価アルコールが特に好ましい。アルコールは、１種又は２種以上で用いることができる。

【００３９】

本発明の製造方法では、目的とするエステルの種類等に応じて、アルコールの種類を適宜選択すれば良い。例えば、グリコール酸エステルを合成する場合には、アルコールとしてメタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等の１級アルコールを用いれば良い。あるいは、エチレングリコールだけを用いた場合には、グリコール酸２－ヒドロキシエチルエステルを製造することがで

きる。

【００４０】

エチレングリコールとアルコールを原料とする場合は、反応割合は特に限定されないが、エチレングリコールに対するアルコールのモル比は、通常１：２～５０程度であり、１：３～２０程度がより好ましい。上記範囲内とすることにより、より効率的にグリコール酸エステルを合成することが可能になる。

【００４１】

①　触媒

本発明は、触媒の存在下で上記反応を行っても良い。

【００４２】

上記反応で触媒を用いる場合の触媒の種類は、特に限定されるものではないが、活性成分である金属が担体に担持された触媒、即ち担持型金属触媒を用いるのが好ましい。

【００４３】

活性成分である金属は、特に制限されないが、好ましくは貴金属であり、例えば、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、白金等を例示することができ。これらの中でも、金、パラジウム、ルテニウム等がより好ましく、特に金が好ましい。

【００４４】

本発明で用いることができる触媒は、上記の貴金属を必須成分として含み、更に、貴金属以外にも、第４周期から第６周期の２Ｂ族、３Ｂ族、４Ｂ族、５Ｂ族及び６Ｂ族並びに第４周期の８族からなる群から選択される少なくとも１種の元素（以下、これらの元素を「第二元素」ということがある。）を含む触媒が挙げられる。第二元素の具体例として、例えばZn，Cd，Hg等の２Ｂ族；Ga，In，Tl等の３Ｂ族；Ge，Sn，Pb等の４Ｂ族；As，Sb，Bi等の５Ｂ族；Se，Te，Po等の６Ｂ族；Fe，Co，Ni等の８族等を例示することができる。

【００４５】

本発明で触媒を用いる場合には、例えば、Ａｕからなる微粒子及び／又は周期表第４から第６周期の２Ｂ族、３Ｂ族、４Ｂ族、５Ｂ族、６Ｂ族及び第４周期８

族の少なくとも１種の第二元素とＡｕとからなる微粒子が担体上に担持されている触媒を好適に用いることができる。

【００４６】

活性成分である金属は、上記貴金属を単独で含んでいても良く、２種以上を含んでいても良い。２種以上の貴金属を含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。

【００４７】

また、活性成分である金属が、貴金属と第二元素とを含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。貴金属及び第二元素は、通常微粒子として担体に担持されている。本発明において用いる触媒は、本発明の効果を妨げない範囲内で貴金属及び第二元素以外の他の元素又は不純物が含まれていても良い。

【００４８】

活性成分である金属微粒子の粒子径は、所定の触媒活性が得られる限り限定的ではないが、平均粒子径は、通常１０ｎｍ以下程度、好ましくは６ｎｍ以下程度、より好ましくは５ｎｍ以下程度、特に好ましくは１～５ｎｍ程度である。この範囲内に設定すれば、より確実に優れた触媒活性を得ることができる。平均粒子径の下限値は特に制限されないが、物理的安定性の見地より約１ｎｍ程度とすれば良い。

【００４９】

なお、本発明における金属粒子の平均粒子径は、担体上の金属粒子を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）による観察により任意に選んだ１２０個のうち、(1)大きい順に上から１０個及び(2)小さい順に下から１０個の合計２０個を除いた１００個の粒子径の算術平均値を示す。また、金属粒子の粒子径分布の極大値は、１～６ｎｍ程度、特に１～５ｎｍ程度の範囲にあることが好ましい。粒子径の分布は狭い方が好ましく、上記１２０個の粒子径の標準偏差（Standard Deviation）が２以下程度、特に１．５以下程度であることが好ましい。

【００５０】

触媒における金属活性成分の担持量は、担体の種類等に応じて適宜決定すれば

良いが、通常は担体１００質量部に対して０．０１～２０質量部程度、特に０．１～１０質量部程度とすることが好ましい。

【００５１】

担体としては、従来から触媒担体として用いられているものを使用することができ、特に限定されない。例えば、市販品を使用することができる。また、公知の製法によって得られるものも使用できる。例えば、金属酸化物（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等）、複合金属酸化物（シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、シリカ・マグネシア等）、ゼオライト（ＺＳＭ－５等）、メソポーラスシリケート（ＭＣＭ－４１等）等の無機酸化物；天然鉱物（粘土、珪藻土、軽石等）；炭素材料（活性炭、黒鉛等）の各種担体を挙げることができ、これらの中では無機酸化物が好ましい。

【００５２】

本発明では、無機酸化物担体は多孔質であることが好ましく、特にその比表面積（ＢＥＴ法）が５０m^2／ｇ以上程度のものが好ましく、１００m^2／ｇ以上程度であることがより好ましく、１００～８００m^2／ｇ程度のものが特に好ましい。担体の形状・大きさは限定的でなく、最終製品の用途等に応じて適宜決定すれば良い。

【００５３】

②　触媒の製造方法

上記触媒の製造方法は、上記のような担持体が得られる限りその制限はない。例えば、所望の金属及びその化合物の少なくとも１種を含む担体を熱処理することによって得ることができる。金属の化合物は、水酸化物、塩化物、カルボン酸塩、硝酸塩、アルコキサイド、アセチルアセトナート塩等のいずれであっても良い。

【００５４】

具体的には、例えば、金微粒子を担持する場合は、金微粒子を担体上に固定化できる方法であれば特に限定されない。担持方法自体は、例えば共沈法、析出沈殿法、含浸法、気相蒸着法等の公知の方法を利用できるが、共沈法、析出沈殿法等を好適に使用でき、特に析出沈殿法が好ましい。析出沈殿法により第一工程で

用いることができる触媒を製造する場合、例えば、金を含む水溶性化合物の水溶液と無機酸化物担体とを混合した後、回収された固形分を焼成することによって触媒を得ることができる。

【００５５】

また、担体に２種以上の金属を担持させる場合、担持させる順序も限定的でなく、いずれが先であっても良いし、また同時であっても良い。すなわち、（Ａ）貴金属を担体に担持した後、第二元素を担持する方法、（Ｂ）第二元素を担体に担持した後、貴金属を担持する方法、（Ｃ）貴金属と第二元素とを同時に担体に担持する方法のいずれであっても良い。

【００５６】

③　グリコール酸エステル合成反応

上記反応は、液相反応、気相反応等のいずれであっても良い。酸素としては、分子状酸素を用いるのが好ましい。酸素（酸素ガス）は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス等の不活性ガスで希釈されていても良い。また、空気等の酸素含有ガスを用いることもできる。酸素含有ガスの反応系への供給方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。特に、液中へのバブリング等を好適に用いることができる。

【００５７】

上記反応の形態としては、連続式、回分式、半回分式等のいずれであっても良く、特に限定されるものではない。触媒は、反応形態として回分式を採用する場合には、反応装置に原料とともに一括して仕込めば良い。また、反応形態として連続式を採用する場合には、反応装置に予め上記触媒を充填しておくか、あるいは反応装置に原料とともに触媒を連続的に仕込めば良い。触媒は、固定床、流動床、懸濁床等のいずれの形態であっても良い。

【００５８】

触媒を用いる場合の使用量は、原料であるアルコールの種類、触媒の種類、反応条件等に応じて適宜決定すれば良いが、通常、エチレングリコール１モルに対して１～１００ｇ程度、好ましくは２～６０ｇ程度である。

【００５９】

反応時間は特に限定されるものではなく、設定した条件により異なるが、通常は反応時間又は滞留時間（反応器内滞留液量／液供給量）として０．５～２０時間程度、好ましくは１～１０時間程度とすれば良い。

【００６０】

反応温度、反応圧力等の諸条件は、原料であるアルコールの種類、触媒の種類等に応じて適宜決定すれば良い。反応温度は、通常０～２００℃程度、好ましくは５０～１８０℃程度とすれば良い。この範囲内の温度に設定することにより、いっそう効率的に反応を進行させることができる。反応圧力は、減圧、常圧又は加圧のいずれであっても良いが、通常は０．０５～１０ＭＰａ（ゲージ圧）程度、特に０．１～５ＭＰａ程度の範囲内が好適である。また、反応系のｐＨは、副生成物抑制等の見地よりｐＨ２～９程度とすることが望ましい。ｐＨ調節のために、例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物（カルボン酸塩）を反応系への添加剤として使用することもできる。

【００６１】

上記反応は、溶媒の存在下で実施することができる。溶媒を用いることにより、目的とするグリコール酸エステルを効率良く製造できる場合がある。使用できる溶媒としては、原料であるエチレングリコール又はアルコールを溶解することができ、反応条件下で自ら反応しにくいものであればその種類は特に限定されるものではなく、原料アルコールの種類、反応条件等に応じて適宜選択すれば良い。例えば、水のほか、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレン等のハロゲン含有化合物等を挙げることができる。溶媒の使用量は、溶媒の種類、アルコールの種類、触媒の種類等に応じて適宜設定すれば良い。

【００６２】

④　反応生成物の蒸留

上記反応により得られた反応生成物を蒸留する工程を有し、当該蒸留にあたり、グリコール酸エステルを含む留分をサイドカット方式により回収する。この蒸留工程は、本発明のグリコール酸エステルの精製方法に従って実施することがで

きる。

【００６３】

蒸留に先立ち、上記反応で触媒を使用した場合は、ろ過、遠心分離等の公知の固液分離方法に従って予め触媒を除去しておくことが望ましい。

【００６４】

蒸留は、例えば上記反応がエチレングリコールとアルコールとの反応である場合には、反応生成物を中段部（塔底と塔頂とを除いた中間部分の段）に連続的に供給しながら反応生成物を蒸留し、アルコール及び水を塔頂から連続的に留去する一方、塔内の中段付近に設置されたサイドカット部よりグリコール酸エステルを含む留分を回収すれば良い。エチレングリコールを含む留分を塔底から連続的に抜き出す。反応生成物の供給方法は、特に限定されるものではない。

【００６５】

また、グリコール酸エステル合成反応において、エチレングリコールの転化率が高く、反応生成物中のエチレングリコールの濃度が低い場合は、グリコール酸エステルよりも沸点の高い溶剤（以下「高沸点溶剤」という。）を共存させて蒸留しても良い。高沸点溶剤を共存させることにより、塔底中のグリコール酸エステルの濃度を低下させ、グリコール酸エステルの副反応を抑制することができる。高沸点溶剤は、グリコール酸エステル合成反応液に添加して蒸留塔に供給しても良いし、別途に蒸留塔に供給しても良い。高沸点溶剤の沸点（常圧）は、分離の点から、グリコール酸エステルの沸点よりも２０℃高いものが好ましい。

【００６６】

【発明の効果】

本発明は、グリコール酸エステル含む混合物の蒸留においてサイドカッド方式を採用するので、次のような効果の少なくとも１つを得ることができる。その結果、本発明方法によれば、高い精製収率で、かつ、高純度でグリコール酸エステルを得ることができる。

（１）蒸留塔により蒸留する場合、蒸留塔の塔数を減らすことができる。例えば、エチレングリコールとメタノールとの酸化的エステル化反応の反応生成物では、エチレングリコール、メタノール、グリコール酸メチル及び水の４成分が含ま

れ、これを蒸留する場合は２塔の蒸留塔によって蒸留されるのが一般的である（図２）。これに対し、本発明では、１塔で蒸留することができるので、グリコール酸メチルの蒸留塔内での総滞留時間を低減できる結果、蒸留塔内での副反応を抑制ないしは防止することができる。

（２）例えば、２塔の蒸留塔による蒸留（図２）では、グリコール酸メチルは第１塔目の蒸留塔の塔底から抜き出されるため、高温のリボイラと接触して副反応を起こしやすい。これに対し、サイドカット方式を採用する本発明では、グリコール酸エステルを塔内の中段に多く分布させることになるので、リボイラと接触又は接近する機会が格段に少なくなるため、副反応の抑制ないしは防止を効果的に行うことができる。

【００６７】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。但し、本発明の範囲は、実施例の範囲に限定されるものではない。実施例における物性の測定等は、次のような方法で実施した。

（１）金属微粒子の担持量

蛍光Ｘ線分析により測定した。

（２）金属微粒子の平均粒子径

透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）（装置名「ＨＦ－２０００」日立製作所、加速電圧２００ｋＶ）で粒子径を観察し、付属のＸ線分析装置により粒子の成分分析を行った。

（３）反応生成物の定量

ガスクロマトグラフィー及び／又は液体クロマトグラフィーにより、反応液中の反応生成物の成分を定量分析した。

【００６８】

参考例１

Ａｕ／TiO_2－SiO_2触媒を用い、酸化的エステル反応を行った。

（１）触媒の調製

共沈法により調製されたTiO_2－SiO_2（モル比TiO_2：SiO_2＝５：９

５、焼成温度６００℃、粒度５０～２５０メッシュ）を担体として用いた。

【００６９】

濃度２０ｍｍｏｌ／Ｌのテトラクロロ金酸水溶液４０Ｌを６５～７０℃の範囲で０．５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を用いてｐＨ７に調節した。この水溶液に上記TiO_2－SiO_2担体１ｋｇを攪拌下に投入し、温度６５～７０℃に保ちながら１時間攪拌を続けた。その後、静置して上澄液を除去し、残った金固定化物にイオン交換水２０Ｌを加えて室温で５分間攪拌した後、上澄液を除去するという洗浄工程を３回繰り返した。ろ過により得られた金固定化物を１１０℃で８時間乾燥し、さらに空気中４００℃で３時間焼成することにより、TiO_2－SiO_2担体上に金が担持された触媒（Ａｕ／TiO_2－SiO_2）を得た。

【００７０】

この触媒における金の担持量は、担体に対して５．４質量％であった。また、この触媒に担持された金微粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て６ｎｍ以下の粒径で高分散しており、２～３ｎｍ付近に極大を持つ狭い粒子径分布を示し、平均粒子径は６ｎｍ以下であった。

（２）酸化的エステル反応

前記（１）で得られたＡｕ／TiO_2－SiO_2触媒を用い、酸化的エステル反応によりグリコール酸メチルの合成を行った。

【００７１】

回転式攪拌機及びコンデンサを備えた１００Ｌのオートクレーブに、エチレングリコール９．６ｋｇ、メタノール５０．０ｋｇ及び上記触媒４．３ｋｇを仕込み、窒素で系内を０．７ＭＰａまで加圧した。その後、系内の温度を１２０℃に昇温し、圧力が１ＭＰａになるように調整した。圧力を１ＭＰａに保ったまま、空気を２．５Nm^3／ｈｒの流量で液中に吹き込み、１２０℃で８時間反応を行った。

【００７２】

反応終了後、反応液を冷却し、反応液を取り出した。反応液中の触媒をろ過した後、反応液の内容物の分析をガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで行った。反応液には、グリコール酸メチル７．５ｋｇ、エチレングリコール

３．５ｋｇ、メタノール４３．２ｋｇ、水４．９ｋｇ及びグリコール酸０．７ｋｇ含まれていた。エチレングリコールの転化率は６３モル％、エチレングリコール基準のグリコール酸メチルの収率は５３．８モル％であった。

【００７３】

実施例１

参考例１で得られた反応液の精製を実施した。

【００７４】

段数３０段の蒸留塔の塔頂から１０段目に上記反応液を連続的に供給し、塔頂からはメタノールと水を含む混合物（Ａ液）、塔頂から２０段目からはグリコール酸メチルを含む留分（Ｂ液）、塔底からはエチレングリコールを含む留分（Ｃ液）をそれぞれ抜き出した。塔頂の圧力は１３．３ｋＰａ、還流比は１に設定した。

【００７５】

上記Ａ液～Ｃ液をそれぞれガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで分析した。Ｂ液のグリコール酸メチルの純度は９９質量％であった。また、供給したグリコール酸メチルのうち、Ｂ液に含まれていたものは８３％、Ｃ液に含まれていたものは１０％であり、ロス分は６％であった。供給した反応液に含まれていた副生成物に比べ、Ｃ液に含まれていた副生成物の増加分は、供給したグリコール酸メチルに対して、グリコール酸が１モル％、グリコール酸２－ヒドロキシエチルが３モル％、グリコール酸メチル２量体が２モル％であった。

【００７６】

比較例１

参考例１で得られた反応液の精製を２つの蒸留塔（ともに段数１５段）を用いた実施した。

【００７７】

段数１５段の蒸留塔（第一蒸留塔）の塔頂から１０段目に上記反応液を連続的に供給し、塔頂からはメタノールと水の混合物（Ｄ液）を抜き出した。塔頂の圧力は６６．７ｋＰａ、還流比は１に設定した。

【００７８】

引き続き、第一蒸留塔の塔底液は、第二蒸留塔の塔頂から１０段目に連続的に供給し、塔頂からグリコール酸メチルを含む留分（Ｅ液）を抜き出した。第二蒸留塔の塔頂の圧力は１３．３ｋＰａ、還流比は１に設定した。

【００７９】

上記Ｄ液及びＥ液をそれぞれガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで分析した。Ｅ液のグリコール酸メチルの純度は９２質量％であった。また、供給したグリコール酸メチルのうち、Ｅ液に含まれていたものは５９％、第二蒸留塔の塔底液に含まれていたものは９％であり、ロス分は３２％であった。供給した反応液に含まれていた副生成物に比べ、第二蒸留塔の塔底液に含まれていた副生成物の増加分は、供給したグリコール酸メチルに対して、グリコール酸が３モル％、グリコール酸２－ヒドロキシエチルが５モル％、グリコール酸メチル２量体が８モル％であった。第二蒸留塔の塔底液は、非常に粘度が高くなっていた。この理由は、上記分析では検出できなかった高分子量のオリゴマーの生成にあると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図１】

本発明のサイドカット方式を採用した精製工程（蒸留）を示す図である。

【図２】

サイドカット方式を採用しない精製工程（蒸留）を示す図である。

【符号の説明】

１０１…精留塔（蒸留塔）

２０１…精留塔（第一蒸留塔）（低沸点成分カット塔）

２０２…精留塔（第二蒸留塔）（グリコール酸エステル蒸留塔）

１０２，２０３，２０５…コンデンサ

１０３，２０４，２０６…リボイラ

１０４，２０７…原料混合物（反応生成物）供給ライン

１０５，２０８…低沸点成分抜き出しライン

１０６…グリコール酸エステルのサイドカット抜き出しライン

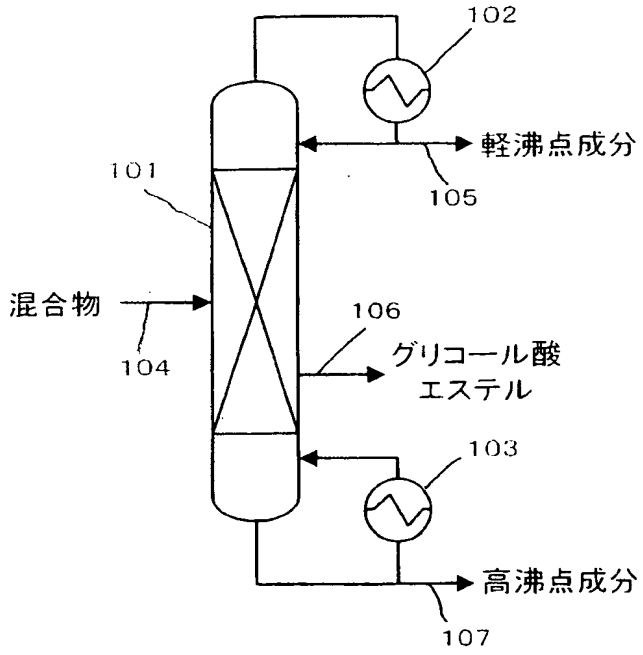
１０７，２１１…高沸点成分抜き出しライン

２０９…高沸点成分抜き出しライン

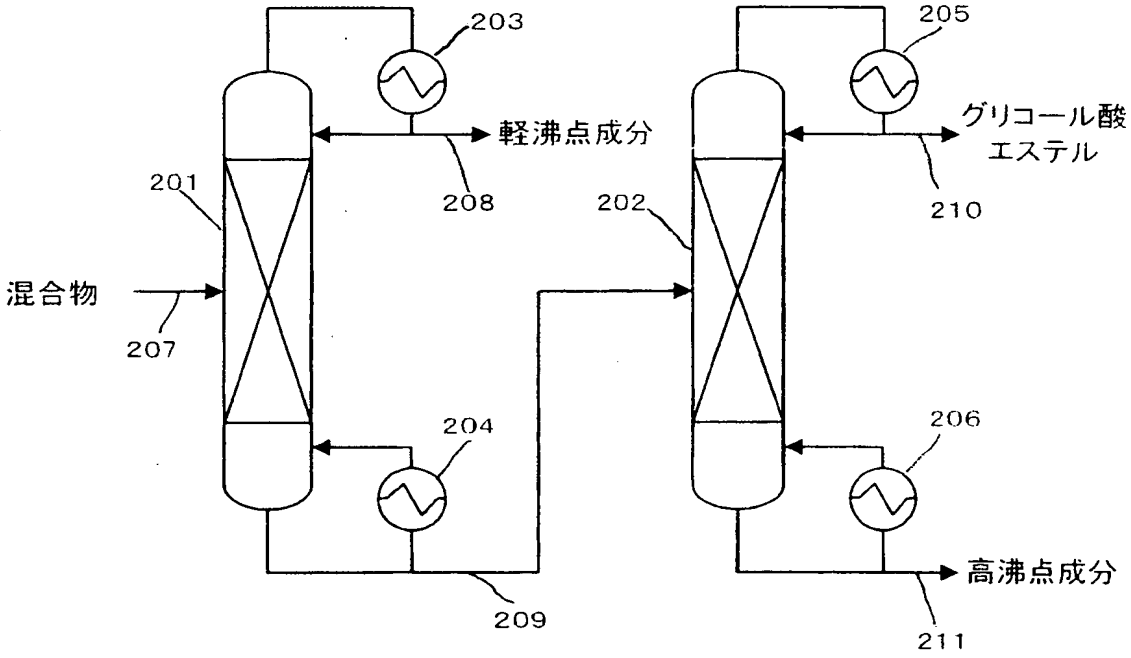
２１０…グリコール酸エステル抜き出しライン

【書類名】図面

【図１】


102
軽沸点成分
105
101
混合物
104
106
グリコール酸
エステル
103
高沸点成分
107

【図２】


203
軽沸点成分
208
201
混合物
207
204
209
205
グリコール酸
エステル
210
202
206
高沸点成分
211

【書類名】要約書

【要約】

【課題】グリコール酸エステルによる副反応を抑制ないしは防止し、グリコール酸エステルを効率的に得る方法を提供する。

【解決手段】①グリコール酸エステル、②グリコール酸エステルよりも低い沸点を有する成分の１種以上及び③グリコール酸エステルよりも高い沸点を有する成分の１種以上を含む混合物を蒸留するにあたり、グリコール酸エステルを含む留分をサイドカット方式により回収することを特徴とするグリコール酸エステルの精製方法に係る。

【選択図】なし

特願２００２－２９６６２１

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００４６２８］

１．変更年月日　　２０００年１２月　６日
［変更理由］　　住所変更
住　所　　大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
氏　名　　株式会社日本触媒